

TARGET, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND METHOD OF FORMING HIGHLY REFRACTIVE FILM

Patent number: DE69633631D
Publication date: 2004-11-18
Inventor: KIDA OTOJIRO (JP); MITSUI AKIRA (JP); SUZUKI ERI (JP); OSAKI HISASHI (JP); HAYASHI ATSUSHI (JP)
Applicant: ASAHI GLASS CERAMICS CO (JP)
Classification:
- international: C23C4/02; C23C4/10; C23C14/08; C23C14/34; C23C4/02; C23C4/10; C23C14/08; C23C14/34; (IPC1-7): C23C14/34; C23C14/38
- european: C23C4/02; C23C4/10B; C23C14/08H; C23C14/34B2
Application number: DE19966033631 19960325
Priority number(s): JP19950215074 19950823; WO1996JP00767 19960325

Also published as:

 EP0852266 (A1)
WO9708359 (A1)
US6193856 (B1)
EP0852266 (A4)
EP0852266 (B1)

more >>

Report a data error he

Abstract not available for DE69633631D
Abstract of correspondent: EP0852266

A sputtering target comprising a substrate and a target material formed on the substrate, wherein the target material comprises a metal oxide of the chemical formula MO_x as the main component, wherein MO_x is a metal oxide which is deficient in oxygen as compared with the stoichiometric composition, and is at least one metal selected from the group consisting of Ti, Nb, Ta, Mo, W, Zr and Hf, a process for its production, and a method for forming a film having a high refractive index.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 33 631 T2 2005.10.20**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 852 266 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 33 631.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP96/00767**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 906 935.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/008359**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.03.1996**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.03.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.07.1998**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.10.2005**

(51) Int Cl.7: **C23C 14/34**
C23C 14/38

(30) Unionspriorität:
21507495 23.08.1995 JP

(73) Patentinhaber:
Asahi Glass Ceramics Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB

(72) Erfinder:
**KIDA, Otojiro, Yokohama-shi, Kanagawa 221, JP;
MITSUI, Akira, Yokohama-shi, Kanagawa 221, JP;
SUZUKI, Eri, Yokohama-shi, Kanagawa 221, JP;
OSAKI, Hisashi, Yokohama-shi, Kanagawa 221,
JP; HAYASHI, Atsushi, Yokohama-shi, Kanagawa
221, JP**

(54) Bezeichnung: **TARGET, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND HERSTELLUNG HOCHREFRAKTIVER
FILME**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Target, das zum Bilden eines transparenten dünnen Oxidfilms mit hohem Brechungsindex durch Gleichstromsputtern (DC-Sputtern) verwendet wird, und ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie ein Verfahren zur Bildung eines Films mit einem hohen Brechungsindex unter Verwendung eines solchen Targets.

[0002] Optische Anwendungen dünner Oxidfilme beginnen bei wärmereflektierenden Gläsern des Einschicht-Typs und Antireflexionsfilmen und erstrecken sich auf verschiedene Gebiete, einschließlich z. B. Antireflexionsbeschichtungen des Mehrschicht-Typs, reflexionsverstärkende Beschichtungen, Interferenzfilter und Polarisationsfilme, die so gestaltet sind, dass Licht mit spezifischen Wellenlängen selektiv von diesen reflektiert oder durch diese hindurchtreten kann. Ferner wurde eine Untersuchung dahingehend durchgeführt, einen transparenten elektrisch leitfähigen Film oder einen Film z. B. aus Metall oder einer elektrisch leitenden Keramik mit verschiedenen Funktionen, wie z. B. elektrischen Leitfähigkeits- und Wärmereflexionseigenschaften, als Teil eines Mehrschichtfilms einzusetzen, um einen Mehrschichtfilm mit einer Funktion wie z. B. einer anti-statischen Funktion, einer wärmereflektierenden Funktion oder einer elektromagnetische Wellen abschirmenden Funktion zu erhalten.

[0003] Die spektralen Eigenschaften eines Mehrschichtfilms werden unter Verwendung der Brechungsindizes n und der Dicken der jeweiligen Schichten als Parameter optisch gestaltet und es ist gebräuchlich, eine Kombination aus einem Film mit hohem Brechungsindex und einem Film mit niedrigem Brechungsindex einzusetzen. Um hervorragende optische Eigenschaften zu realisieren, ist es umso besser, je größer die Brechungsindexdifferenz zwischen dem Film mit hohem Brechungsindex und dem Film mit niedrigem Brechungsindex ist. Als derartiger Film mit hohem Brechungsindex ist beispielsweise Titandioxid ($n = 2,4$), Cerdioxid ($n = 2,3$), Zirkoniumdioxid ($n = 2,2$), Niobpentoxid ($n = 2,1$), Tantalpentoxid ($n = 2,1$) oder Wolframtrioxid ($n = 2,0$) bekannt. Ferner ist als Film mit niedrigem Brechungsindex z. B. Siliziumdioxid ($n = 1,46$) oder Magnesiumfluorid ($n = 1,38$) bekannt.

[0004] Solche Filme können z. B. mit einem Vakuumaufdampfverfahren oder einem Beschichtungsverfahren gebildet werden. Mit einem solchen Filmbildungsverfahren ist es jedoch schwierig, einen einheitlichen Film über einem großflächigen Substrat zu bilden, und wenn ein großflächiges Substrat erforderlich ist, wie z. B. ein Glas für Gebäude oder Kraftfahrzeuge, eine Kathodenstrahlröhre (CRT) oder einen Flachbildschirm, wird in vielen Fällen ein Sputtern eingesetzt. Von den verschiedenen Sputterverfahren ist ein DC-Sputtern, bei dem eine Gleichstromentladung verwendet wird, zur Bildung eines Films über einer großen Fläche am besten geeignet.

[0005] Wenn durch DC-Sputtern ein Film mit hohem Brechungsindex gebildet werden soll, ist es gegenwärtig gebräuchlich, ein sogenanntes reaktives Sputtern bzw. Reaktivsputtern einzusetzen, bei dem ein elektrisch leitfähiges Metalltarget einem Sputtern in einer Sauerstoffenthaltenden Atmosphäre unterworfen wird. Es bestand jedoch ein Problem dahingehend, dass die Filmbildungsgeschwindigkeit eines dünnen Films, der mit diesem Verfahren erhältlich ist, sehr gering ist, wodurch die Produktivität schlecht ist und eine Tendenz zu hohen Kosten besteht.

[0006] Zur Lösung dieses Problems wurde vorgeschlagen, eine Oxidkeramik (Sinterkörper) als Target zu verwenden. Eine Oxidkeramik weist jedoch üblicherweise keine elektrische Leitfähigkeit auf, wodurch das DC-Sputtern schwierig war.

[0007] Ferner muss ein Sputtertarget neuerdings eine komplexe Form aufweisen und es ist ein hocheffizientes planares Target erforderlich, bei dem sich die Targetdicke partiell ändert. Durch ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers mit einem gebräuchlichen Sinterverfahren ist es schwierig, ein Target mit einer komplexen Struktur oder verschiedenen Formen herzustellen und ein solches Target wird durch ein langwieriges Verfahren hergestellt, das die Schritte des Mischens von Ausgangsmaterialien, des Sinterns, des Bearbeitens und Bindens umfasst, wodurch für dessen Herstellung umfangreiche Vorrichtungen erforderlich sind.

[0008] Beim Sputtern über einer großflächigen Glasplatte für Gebäude wird die Filmbildungsgeschwindigkeit durch Einsetzen einer hohen Leistung zum Sputtern erhöht, um die Produktivität zu erhöhen, wodurch eine Tendenz dahingehend besteht, dass das Abkühlen des Targets die Filmbildungsgeschwindigkeit begrenzt, und es wahrscheinlich ist, dass weitere Schwierigkeiten wie z. B. ein Reißen des Targets, ein Ablösen, usw., auftreten.

[0009] Es ist eine neuartige Drehkathode des Magnetrontyps bekannt, bei der diese Nachteile beseitigt worden sind (JP-A-58-500174). Dabei handelt es sich um einen Typ, bei dem eine Magnetfelderzeugungseinrichtung innerhalb eines zylindrischen Targets bereitgestellt ist und das Sputtern durchgeführt wird, während das Target gedreht und von innen gekühlt wird. Durch die Verwendung eines solchen zylindrischen Targets kann verglichen mit einem Target des planaren Typs eine größere Leistung pro Einheitsfläche eingesetzt werden, wodurch angeblich eine Filmbildung mit hoher Geschwindigkeit möglich ist.

[0010] Die Herstellung eines Targetmaterials auf einem zylindrischen Targethalter wurde bisher gebräuchlich durchgeführt, wenn das Targetmaterial ein Metall oder eine Legierung ist. Im Fall eines Metalltargets werden Mehrschichtfilmbeschichtungen aus z. B. dem Oxid, Nitrid, Carbid, usw., des Metalls in verschiedenen Sputteratmosphären gebildet. Dieses Verfahren weist jedoch die Nachteile auf, dass es wahrscheinlich ist, dass die Beschichtungsfilme durch verschiedene Arten von Atmosphären beschädigt werden, wodurch Filme mit gewünschten Zusammensetzungen kaum erhältlich sind, und es im Fall eines Metalltargets mit niedrigem Schmelzpunkt wahrscheinlich ist, dass das Target schmilzt, wenn die eingesetzte Leistung übermäßig hoch ist. Unter diesen Umständen war ein keramisches Targetmaterial erwünscht. Es wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein Keramiksinterkörper in eine zylindrische Form gebracht und mittels Indiummetall an ein Substrat gebunden wird. Das Verfahren ist jedoch kompliziert und teuer.

[0011] Die JP-A-60-181270 schlägt ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Sputtertargets durch Spritzen vor. Das Verfahren wies jedoch Probleme dahingehend auf, dass die aufgespritzte Beschichtung nicht ausreichend dick gemacht werden kann, da die Differenz der thermischen Ausdehnung zwischen den Keramiken und dem Substratmetall groß ist, und dass die Haftung dazu neigt, durch einen thermischen Schock während des Gebrauchs verschlechtert zu werden, was folglich zu einem Ablösen führt.

[0012] Die JP-A-62-161945 schlägt ein Verfahren zur Herstellung eines nicht elektrisch leitfähigen keramischen Sputtertargets vor, das aus verschiedenen Oxiden mittels Wasserplasmaspritzen hergestellt wird. Dieses Target ist ein Target für ein Hochfrequenzsputtern (RF-Sputtern) und das Target selbst ist ein isolierendes Material. Ferner weist dieses Target, sofern nicht bestimmte Vorkehrungen wie z. B. eine Grundbeschichtung getroffen werden, den Nachteil auf, dass mit steigender Temperatur während des Sputterns die Wahrscheinlichkeit besteht, dass es einem Reißen oder Ablösen unterliegt, wodurch eine Filmbildung unter stabilisierten Bedingungen schwierig sein kann. Ferner bestand ein Nachteil dahingehend, dass die Filmbildungsgeschwindigkeit sehr niedrig ist.

[0013] Die JP-A-06330297 beschreibt ein Sputtertarget zur Herstellung eines dielektrischen Dünnsfilms, das aus einem Oxid mit Sauerstoffmangel besteht.

[0014] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein elektrisch leitfähiges Sputtertarget, das in eine beliebige gewünschte Form gebracht werden kann und das mittels DC-Sputtern einen Film mit hohem Brechungsindex mit hoher Geschwindigkeit bilden kann, ein Verfahren zu dessen Herstellung und ein Verfahren zur Bildung eines Films mit hohem Brechungsindex unter Verwendung eines solchen Targets bereitzustellen.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt ein Sputtertarget gemäß Anspruch 1 bereit, das ein Substrat und ein auf dem Substrat gebildetes Targetmaterial umfasst.

[0016] Das erfindungsgemäße Target weist eine elektrische Leitfähigkeit auf und ist folglich für das DC-Sputtern geeignet, wodurch ein einheitlicher, transparenter Film mit hohem Brechungsindex mit einer hohen Geschwindigkeit über einer großen Fläche gebildet werden kann. Das erfindungsgemäße Target ist auch zum RF-Sputtern geeignet.

[0017] Wenn M in MO_x des erfindungsgemäßen Targets Nb und/oder Ta ist, liegt x in einem Bereich von $2 < x < 2,5$. Dies bedeutet, dass dann, wenn x den Wert 2,5 hat, das Target elektrisch isolierend ist, da es sich in einem vollständig oxidierten Zustand befindet, wodurch das DC-Sputtern nicht möglich ist, was unerwünscht ist. Andererseits ist ein solches Oxid dann, wenn x den Wert 2 oder weniger hat, chemisch instabil und als solches nicht als Target erwünscht. Wenn NbO_x verwendet wird, kann eine hohe Filmbildungsgeschwindigkeit realisiert werden und wenn TaO_x verwendet wird, kann ein Film mit einer hohen Korrosionsbeständigkeit und mit einer hohen Kratzfestigkeit gebildet werden.

[0018] Aus dem gleichen Grund, wie er vorstehend erwähnt worden ist, liegt x dann, wenn M in MO_x des erfindungsgemäßen Targets Mo und/oder W ist, in einem Bereich von $2 < x < 3$, und wenn M in MO_x des erfindungsgemäßen Targets mindestens ein Metall ist, das aus der Gruppe bestehend aus Ti, Zr und Hf ausgewählt

ist, liegt x im Bereich von $1 < x < 2$. Insbesondere wenn TiO_x verwendet wird, kann die Bildung eines Films mit einem sehr hohen Brechungsindex realisiert werden.

[0019] Das erfindungsgemäße Target weist eine elektrische Leitfähigkeit auf und ist somit zur Filmbildung mittels DC-Sputtern geeignet, wodurch ein einheitlicher, transparenter Film mit hohem Brechungsindex mit einer hohen Geschwindigkeit über einer großen Fläche gebildet werden kann. Der spezifische Widerstand des erfindungsgemäßen Targets bei Raumtemperatur beträgt vorzugsweise höchstens $10 \Omega \cdot \text{cm}$, mehr bevorzugt höchstens $1 \Omega \cdot \text{cm}$, so dass die Entladung während des Sputterns unter stabilisierten Bedingungen durchgeführt werden kann. Wenn der spezifische Widerstand $10 \Omega \cdot \text{cm}$ übersteigt, kann die Entladung kaum stabilisiert werden.

[0020] Für das erfindungsgemäße Target kann ein Mischoxid MO_x eingesetzt werden, bei dem zwei oder mehr Metalle M verwendet werden, so dass das Target die vorstehend genannten Eigenschaften gleichzeitig aufweist.

[0021] Mit dem erfindungsgemäßen Target können die Eigenschaften des Films wie z. B. der Brechungsindex und die mechanischen und chemischen Eigenschaften durch Zugabe eines Oxids eines Metalls, das von dem Metall M in MO_x verschieden ist, als Zusatz verändert werden, während die hohe Filmbildungsgeschwindigkeit aufrechterhalten wird. Ein Beispiel für ein solches Metalloxid ist ein Oxid von mindestens einem Metall, das aus der Gruppe bestehend aus Cr, Ce, Y, Si, Al und B ausgewählt ist. Beispielsweise kann Cr eine Korrosionsbeständigkeit verleihen und Ce kann Abschirmungseigenschaften bezüglich ultravioletter Strahlung bereitstellen.

~~— [0022] — Das erfindungsgemäße Target kann z. B. wie folgt hergestellt werden. — — —~~

[0023] Im Fall eines NbO_x -Targets wird ein Nb_2O_5 -Pulver zum Sintern einem Heißpressen (Pressen bei hoher Temperatur und hohem Druck) unterworfen, so dass ein erfindungsgemäßes Target erhalten wird. In einem solchen Fall beträgt die Teilchengröße des Pulvers vorzugsweise $0,05$ bis $40 \mu\text{m}$. Es ist wichtig, dass die Atmosphäre für das Heißpressen eine nichtoxidierende Atmosphäre ist, und es ist bevorzugt, Argon oder Stickstoff zu verwenden, da dadurch der Sauerstoffgehalt in dem Target einfach eingestellt werden kann. Es ist auch möglich, Wasserstoff zuzusetzen. Die Heißpressbedingungen sind nicht speziell beschränkt, jedoch beträgt die Temperatur vorzugsweise 800 bis 1400°C und der Druck beträgt vorzugsweise 50 bis 100 kg/cm^2 .

[0024] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines Sputtertargets bereit, welches das Bilden einer aus einem Metall oder einer Legierung hergestellten Grundbeschichtung auf einem Substrat und das Bilden einer Keramiksicht als ein Targetmaterial auf der Grundbeschichtung umfasst, wobei die Keramiksicht als ein Targetmaterial (nachstehend einfach als Keramiksicht bezeichnet) mittels Plasmaspritzen gebildet wird, wobei ein Keramikpulver zum Spritzen (nachstehend einfach als Keramikpulver bezeichnet), welches in einem halbgeschmolzenen Zustand in einem Hochtemperatur-Plasmagas in einer reduzierenden Atmosphäre hergestellt ist, mittels des Plasmagases befördert und auf der Grundbeschichtung abgeschieden wird, und als das Targetmaterial ein Targetmaterial, das ein Metalloxid der chemischen Formel MO_x als die Hauptkomponente umfasst, verwendet wird, wobei MO_x ein Metalloxid ist, das einen Sauerstoffmangel im Vergleich mit der stöchiometrischen Zusammensetzung aufweist, und M mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Nb, Ta, Mo, W, Zr und Hf, ist.

[0025] In der vorliegenden Erfindung wird das Keramikpulver mittels einer Plasmaspritzvorrichtung in einen halbgeschmolzenen Zustand gebracht und auf einem Substrat abgeschieden, so dass eine Keramiksicht für ein Sputtertarget direkt gebildet wird.

[0026] Demgemäß erfordert das Verfahren keinen Formschritt, keinen Sinterschritt, keinen Bearbeitungsschritt zur Bildung einer komplexen Struktur oder Form, oder keinen Bindungsschritt. In einem Fall einer komplizierten Verbindung, die nicht in einfacher Weise in Form eines Keramikpulvers zur Verfügung steht, kann eine solche Verbindung chemisch synthetisiert oder unter Verwendung einer Festphasenreaktion hergestellt werden. Das Keramikpulver kann pulverisiert oder granuliert und ferner klassiert werden, so dass es so eingestellt wird, dass es eine leicht fließfähige Teilchengröße aufweist, die für das Spritzen geeignet ist.

[0027] Das Keramikpulver, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann mit dem folgenden Verfahren hergestellt werden. Insbesondere werden ein TiO_2 -Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von höchstens $10 \mu\text{m}$ und ein Pulver eines Metalloxids, das von TiO_2 verschieden ist, mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von höchstens $10 \mu\text{m}$ in vorgegebenen Mengen abgewogen und in einem Nasssystem mindestens 3 Stunden in einer Kugelmühle unter Verwendung eines Bindemittels wie z. B. Polyvinylalkohol

(PVA) und Wasser als Dispergiermedium gemischt, um eine Aufschlammung zu erhalten, die dann durch einen Sprühtrockner getrocknet wird, um ein Pulver mit einer Teilchengröße von 10 bis 100 μm , vorzugsweise von 20 bis 100 μm zu erhalten.

[0028] In einem anderen Verfahren wird als das vorstehend genannte Dispergiermedium Ethanol verwendet und ein Nb_2O_5 -Pulver und ein TiO_2 -Pulver werden mit Ethanol in einem Nasssystem mindestens eine Stunde mittels einer Kugelmühle auf die gleiche Weise gemischt, wie es vorstehend beschrieben worden ist, und das Gemisch wird mit einem Verdampfer getrocknet und dann in einer inerten Atmosphäre bei einer Temperatur von 1000 bis 1200°C kalziniert, worauf klassiert wird, um ein Pulver mit einer Teilchengröße von 10 bis 100 μm , vorzugsweise von 20 bis 100 μm zu erhalten. Die Zusammensetzung dieses Pulvers wird durch Kalzinieren reduziert, jedoch durch das anschließende Plasmaspritzen in einer reduzierenden Atmosphäre weiter reduziert.

[0029] Wenn die Teilchengröße 100 μm übersteigt, neigt ein solches Keramikpulver dazu, dass es in einem Hochtemperaturplasmagas kaum in einen halbgeschmolzenen Zustand gebracht werden kann, und wenn die Teilchengröße kleiner als 10 μm ist, ist es wahrscheinlich, dass ein solches Pulver in dem Hochtemperaturplasmagas dispergiert wird, wodurch eine Tendenz dahingehend besteht, dass es kaum auf dem Substrat abgeschieden werden kann.

[0030] Als Substrat können verschiedene Metalle oder Legierungen wie z. B. Edelstahl, Kupfer oder Titan verwendet werden. Vor dem Plasmaspritzen eines Keramikpulvers für das Targetmaterial ist es bevorzugt, die Oberfläche des Substrats z. B. durch Sandstrahlen mit Schleifkörnern, die aus Al_2O_3 oder SiC hergestellt sind, anzurauen, um die Haftung zu verbessern. Ferner ist es auch bevorzugt, eine solche Substratoberfläche zur Bildung einer V-Rille zu bearbeiten, worauf mit Schleifkörnern, die aus Al_2O_3 oder SiC hergestellt sind, sandgestrahlt wird, um die Haftung zu verbessern.

[0031] Nach dem Anrauen der Substratoberfläche kann eine aus einem Metall oder einer Legierung hergestellte Grundbeschichtung gebildet werden, um die Differenz der thermischen Ausdehnung zwischen dem Targetmaterial, das gespritzt werden soll, und dem Substrat zu vermindern, und um die Haftung zu verbessern, so dass es gegen ein Ablösen durch mechanische und thermische Einwirkungen dauerhaft ist.

[0032] Als derartige Grundbeschichtung kann eine Schicht (nachstehend als Schicht A bezeichnet) mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der zwischen dem des Substrats und dem des Targetmaterials liegt, und/oder eine Schicht (nachstehend als Schicht B bezeichnet) mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten nahe dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Targetmaterials verwendet werden. Es ist besonders effektiv, beide Schichten so auszubilden, dass sie die Struktur Substrat/Schicht A/Schicht B/Keramikschicht aufweisen. Es ist bevorzugt, die Grundbeschichtung ebenfalls durch Plasmaspritzen auszubilden.

[0033] Selbst wenn die Grundbeschichtung nur aus der Schicht A oder der Schicht B hergestellt ist, kann das Haftvermögen der Keramikschicht an dem Substrat verbessert werden, da das Metall oder die Legierung nicht spröde ist und eine hohe Elastizität aufweist. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Schicht B liegt am zweckmäßigsten innerhalb eines Bereichs von $\pm 2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Keramikschicht.

[0034] Als Material für die Grundbeschichtung kann ein elektrisch leitfähiges Pulver von z. B. Mo, Ti, Ni, Nb, Ta, W, Ni-Al, Ni-Cr, Ni-Cr-Al, Ni-Cr-Al-Y oder Ni-Co-Cr-Al-Y verwendet werden. Die Dicke der Grundbeschichtung beträgt vorzugsweise 30 bis 100 μm .

[0035] Es ist erforderlich, das Material für die Grundbeschichtung abhängig von dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Keramikschicht zu verändern. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von z. B. Kupfer oder Edelstahl, das bzw. der als Substrat geeignet ist, beträgt 17×10^{-6} bis $18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ und der thermische Ausdehnungskoeffizient von Titan beträgt $8,8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

[0036] Beispielsweise beträgt der bevorzugte thermische Ausdehnungskoeffizient der Grundbeschichtungsschicht A für die Keramikschicht (thermischer Ausdehnungskoeffizient: 6×10^{-6} bis $9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) in der vorliegenden Erfindung 12×10^{-6} bis $15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ und Beispiele für ein solches Material sind Ni, Ni-Al, Ni-Cr, Ni-Cr-Al, Ni-Cr-Al-Y oder Ni-Co-Cr-Al-Y.

[0037] Ferner beträgt der bevorzugte thermische Ausdehnungskoeffizient der Grundbeschichtungsschicht B 4×10^{-6} bis $11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ und Beispiele für ein solches Material sind Mo, Nb, Ta, W oder Ti.

[0038] Ferner kann die Haftung durch die Bereitstellung einer Grundbeschichtungsschicht weiter verbessert werden, deren Zusammensetzung sich nach und nach von einem Material mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten nahe dem des Targetmaterials zu einem Material mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten nahe dem des Substrats ändert, und die aus solchen Grundbeschichtungsmaterialien ausgewählt ist. Ferner kann dann, wenn das Substrat aus Titan hergestellt ist, die Grundbeschichtung nur aus der Schicht B hergestellt sein, da deren thermische Ausdehnungskoeffizienten nahe beieinander liegen.

[0039] Auf einer solchen Grundbeschichtung wird ein Keramikpulver, das in einem halbgeschmolzenen Zustand in einem Hochtemperatur-Plasmagas, vorzugsweise einem Hochtemperatur-Plasmagas wie z. B. Ar oder Ar + H₂ in einer reduzierenden Atmosphäre hergestellt ist, durch ein solches Gas befördert und auf der Grundbeschichtung abgeschieden, wobei eine Keramiksicht gebildet wird, die als Targetmaterial dient. Auf diese Weise wird das Oxidkeramikpulver reduziert und eine Keramiksicht, die MO_x als Hauptkomponente umfasst, wird erhalten.

[0040] Durch Bilden der Grundbeschichtung kann die Differenz bei der thermischen Ausdehnung zwischen der Keramiksicht und dem Substrat vermindert werden, wodurch eine Keramiksicht gebildet werden kann, die selbst bei einer großen Dicke von 2 bis 10 mm keiner Ablösung unterliegt.

[0041] Bei der Bildung der Grundbeschichtung ist es bevorzugt, diese ebenfalls durch Plasmaspritzen in einem Hochtemperatur-Plasmagas zu bilden, vorzugsweise in einem Hochtemperatur-Plasmagas in einer reduzierenden Atmosphäre, und zwar aus den gleichen Gründen, wie sie vorstehend beschrieben worden sind.

[0042] Ferner ist als Plasmaspritzverfahren ein Wasserplasmaspritzen effektiver. Dieses Wasserplasmaspritzen ist ein Verfahren, bei dem ein Hochdruckwasserstrahl, der einem Brenner zugeführt wird, zuerst an dem zylindrischen Abschnitt einen zylindrischen Wirbelstrom bildet und in diesem Zustand eine Spannung zwischen einer Kohlenstoffkathode und einer rotierenden Eisenanode angelegt wird, so dass sich Gleichstromlichtbögen bilden, wodurch Wasser an der Innenfläche des Wirbelstroms verdampft und wieder zusammengesetzt wird, so dass ein Plasmazustand gebildet wird, wodurch fortlaufend Plasmalichtbögen gebildet werden, und diese Plasmalichtbögen durch den umlaufenden zylindrischen Wasserstrom eingeschlossen werden, so dass die Energiedichte erhöht und durch die rasche thermische Ausdehnung des Plasmas eine stabilisierte Hochtemperatur-Plasmastrahlflamme mit hoher Geschwindigkeit aus einer Düse ausgestoßen wird. Dieses Spritzverfahren stellt verglichen mit einer Gasplasmadichte eine hohe Energiedichte bereit und dadurch kann eine große Menge des Ausgangsmaterialpulvers auf einmal gespritzt werden, wodurch die Targetbildungsgeschwindigkeit und die wirtschaftliche Effizienz hoch sind. Ferner ist es dadurch möglich, in einfacher Weise einen dicken Film zu bilden.

[0043] Verglichen mit dem Plasmaspritzen mit einem reduzierenden Gas ist jedoch das Reduktionsvermögen gering. Um daher einen MO_x Zustand zu erreichen, ist es besser, ein Material zu verwenden, das bereits auf der Stufe des Ausgangsmaterialpulvers reduziert ist.

[0044] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein Verfahren zur Bildung eines Films mit hohem Brechungsindex bereit, bei dem das vorstehend beschriebene Target eingesetzt wird.

[0045] Ein einheitlicher transparenter Film kann mit hoher Geschwindigkeit gebildet werden, wenn das Sputtern unter Verwendung des erfindungsgemäßen Targets in einer Argonatmosphäre oder einer Mischatmosphäre aus Argon und einer geringen O₂-Menge bei einem Druck von 1×10^{-3} bis 1×10^{-2} Torr durchgeführt wird. In einem Fall, bei dem ein Metalltarget eingesetzt wird, findet ein Hysteresephänomen statt, bei dem es sich um eine nicht-kontinuierliche Änderung der Filmbildungsgeschwindigkeit oder des Entladestroms oder der Entladespannung aufgrund einer Änderung des Sauerstoffpartialdrucks handelt. Wenn jedoch das erfindungsgemäße Target verwendet wird, findet ein solches Hysteresephänomen nicht statt und die Steuerung der Filmbildungsgeschwindigkeit während der Filmbildung wird sehr einfach.

[0046] Wenn zur Bildung eines Metalloxidfilms ein Metalltarget verwendet wird, ändert sich die Filmbildungsgeschwindigkeit oder die Sputterspannung abrupt und nicht-kontinuierlich in der Weise einer Hysterese, und zwar aufgrund einer Änderung des Sauerstoffgaspartialdrucks vor oder nach dem Wechsel von einem absorbierenden Film zu einem transparenten Film, der die stöchiometrische Zusammensetzung aufweist, oder vor oder nach dem Wechsel von einem transparenten Film zu einem absorbierenden Film. Um demgemäß einen transparenten Film in konstanter Weise zu erhalten, ist es erforderlich, Sauerstoffgas bezogen auf die Metallatome in einem wesentlichen Überschuss einzusetzen.

[0047] Dagegen ist das erfindungsgemäße Target aus einem Oxid zusammengesetzt und weist verglichen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung einen geringfügigen Sauerstoffmangel auf. Demgemäß kann die Filmbildung eines transparenten Metalloxidfilms einfach durch Zuführen des Sauerstoffs in einer geringfügig geringeren Menge, als es der stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht, durchgeführt werden. Wenn das erfindungsgemäße Target eingesetzt wird, wird ferner keine Veränderung wie z. B. das vorstehend genannte Hysteresephänomen stattfinden, wodurch die Menge des zuzuführenden Sauerstoffgases auf das erforderliche Minimum minimiert werden kann oder auf ein Niveau vermindert werden kann, das nahe an dem erforderlichen Minimum liegt. Folglich kann die Abscheidung eines Überschusses von Sauerstoffatomen auf der Targetoberfläche, von dem angenommen wird, dass es eine Verschlechterung der Filmbildungsgeschwindigkeit verursacht, vermindert werden, und die Filmbildungsgeschwindigkeit kann erhöht werden.

[0048] Wenn ein Target wie in der vorliegenden Erfindung durch ein Spritzverfahren hergestellt wird, wird das Oxidpulver in einen geschmolzenen Zustand gebracht und dann abgeschreckt und verfestigt, so dass das gespritzte Material auf das Substrat laminiert wird. Zu diesem Zeitpunkt wird sich in dem gespritzten Material eine Kristallausrichtung bilden, da ein Unterschied bei der Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Kristallflächen vorliegt. Insbesondere kristallisiert die Fläche, bei der die Oberflächendichte niedrig und die Wachstumsgeschwindigkeit hoch ist, schnell in der Richtung entlang des Substrats und es wird sich zwangsläufig eine Kristallausrichtung ausbilden, so dass die Fläche, bei der die Oberflächendichte hoch und die Wachstumsgeschwindigkeit niedrig ist, zur Sputteroberfläche wird.

[0049] Andererseits wird angenommen, dass die Sputtereffizienz und die Sputtergeschwindigkeit umso höher sind, je höher die Oberflächendichte ist. Demgemäß wird angenommen, dass diese Kristallausrichtung einer der Faktoren für die hohe Filmbildungsgeschwindigkeit durch die vorliegende Erfindung ist. Ferner wird angenommen, dass die Sputtergeschwindigkeit durch zahlreiche Defektschichten erhöht wird, die sich in oder zwischen Körnern zum Zeitpunkt des Abschreckens und Verfestigens bilden und die verglichen mit normalen Oberflächen bezüglich eines Ätzens empfindlich sind.

[0050] Ferner ist mit einem so hergestellten Sputtertarget die thermische Leitfähigkeit von der Keramikschicht zu dem Substrat und ferner zu der Kathodenelektrode gut und die Keramikschicht wird fest an das Substrat gebunden. Selbst wenn eine hohe Sputterleistung eingesetzt wird, um die Filmbildungsgeschwindigkeit zu erhöhen, kann demgemäß ausreichend gekühlt werden, und ein Ablösen oder Reißen der Keramikschicht aufgrund eines abrupten Hitzeschocks wird nicht stattfinden und es kann eine hohe elektrische Leistung pro Einheitsfläche eingesetzt werden.

[0051] Selbst wenn eine Erosionszone der Keramikschicht dünn wird, kann eine solche Zone ferner durch Plasmaspritzen eines Keramikpulvers aus dem gleichen Material auf einen solchen Abschnitt, der dünn geworden ist, in einfacher Weise zu dem ursprünglichen Zustand regeneriert werden. Ferner ist es einfach, eine Dickenverteilung der Keramikschicht abhängig von einer beliebigen gewünschten Position bereitzustellen, und es ist dadurch möglich, die Dickenverteilung eines zu bildenden Dünnschichtfilms durch Bereitstellen einer Temperaturverteilung oder einer Verteilung der Stärke des Magnetfelds an der Targetoberfläche zu steuern.

[0052] Wenn ferner ein zylindrisches Substrat verwendet wird, wird die gesamte Oberfläche die Erosionszone des Targets sein, wodurch der Vorteil erhalten wird, dass die Nutzungseffizienz des Targets verglichen mit dem planaren Typ hoch ist.

Beispiele 1 bis 7

[0053] Ein käufliches Nb_2O_5 -Pulver wurde in eine aus Kohlenstoff hergestellte Heißpressform gefüllt und ein Heißpressen wurde durch Halten des Nb_2O_5 -Pulvers in einer Argonatmosphäre für eine Stunde bei einer Temperatur im Bereich von 1100°C bis 1400°C durchgeführt, wie es in der Tabelle 1 angegeben ist. Zu diesem Zeitpunkt betrug der Heißpressdruck 50 kg/cm^2 . Die Dichte und der spezifische Widerstand des so erhaltenen gesinterten Produkts als Targetmaterial wurden gemessen.

[0054] Dann wurde der erhaltene Sinterkörper in einem Achatmörser pulverisiert und dann in Luft bei 1100°C erhitzt, wobei die Gewichtszunahme gemessen wurde. Unter der Annahme, dass nach dem Erhitzen in Luft das Pulver in vollständig oxidiertes Nb_2O_5 umgewandelt worden ist, wurde der Sauerstoffgehalt des Sinterkörpers nach dem Heißpressen aus der Gewichtszunahme berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Heißpresstemperatur (°C)	Dichte des Sinterkörpers (g/cm ³)	spezifischer Widerstand des Sinterkörpers ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Sauerstoffgehalt des Sinterkörpers (x in NbO _x)
1	1100	4,00	0,30	2,498
2	1150	4,13	0,21	2,495
3	1200	4,20	0,15	2,490
4	1250	4,30	0,14	2,465
5	1300	4,36	0,12	2,465
6	1350	4,40	0,12	2,465
7	1400	4,42	0,12	2,465

Beispiele 8 bis 11

[0055] Der Sinterkörper, der im Beispiel 3 bei 1200°C heißgepresst wurde, wurde mechanisch zu einer Größe mit einem Durchmesser von 15,2 cm (6 Zoll) und einer Dicke von 5 mm bearbeitet, um ein Target zu erhalten. Das Target wurde durch Binden mit einem Metall an eine aus Kupfer hergestellte Rückplatte verwendet.

[0056] Dieses Target wurde auf eine Magnetron-DC-Sputtervorrichtung montiert und eine Filmbildung eines Nb₂O₅-Films wurde durchgeführt. Die Filmbildung wurde unter den Bedingungen durchgeführt, dass die eingesetzte Leistung 1 kW Gleichstrom war, der Rückdruck 1×10^{-5} Torr betrug und der Sputterdruck 2×10^{-3} Torr betrug. Als Sputtergas wurde ein Gas verwendet, bei dem Argon und Sauerstoff mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen gemischt waren. Der Anteil des Sauerstoffgases in dem Sputtergas betrug 10 bis 40 Vol.-%. Wenn der Sauerstoffanteil unter 10 Vol.-% liegt, wird der Film ein absorbierender Film sein und um einen transparenten Film zu erhalten, muss der Sauerstoffanteil mindestens 10 Vol.-% betragen.

[0057] Als Substrat wurde ein Natronkalkglas verwendet. Das Substrat wurde nicht zusätzlich erhitzt. Das Sputtern wurde so durchgeführt, dass die Filmdicke etwa 100 nm betrug. Während des Sputterns war die elektrische Entladung sehr stabil und die Filmbildung wurde selbst bei einem DC-Sputtern unter stabilisierten Bedingungen durchgeführt. Nach der Filmbildung wurde die Filmdicke mit einer Filmdickenmessvorrichtung des Fühlertyps gemessen. Ferner wurde der Brechungsindex des Films mit einem Ellipsometer gemessen. Die Wellenlänge des Lichts, das dabei eingesetzt wurde, betrug 633 nm. Die Filmbildungsgeschwindigkeit und der Brechungsindex des Films sind in der Tabelle 2 gezeigt. Alle erhaltenen Filme waren transparent und zeigten keine Lichtabsorption.

[0058] Wie es aus den Ergebnissen in der Tabelle 2 ersichtlich ist, wurde unter Verwendung des erfindungsgemäßen Targets ein transparenter Nb₂O₅-Film mit hohem Brechungsindex mit einer hohen Geschwindigkeit gebildet.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

[0059] Als Vergleichsbeispiel 1 wurde unter Verwendung eines Titanmetalltargets anstelle des Targets von Beispiel 8 in der gleichen Weise eine Filmbildung durch Sputtern durchgeführt. Der Anteil des Sauerstoffgases in dem Sputtergas betrug 30 Vol.-%. Im Fall eines Titantargets wird der Film dann, wenn der Sauerstoffanteil kleiner als 30 Vol.-% ist, zu einem absorbierenden Film, und um einen transparenten Film zu erhalten, war es erforderlich, dass der Sauerstoffanteil mindestens 30 Vol.-% betrug. Demgemäß wurde das Sputtern bei einer Sauerstoffkonzentration von 30 Vol.-% durchgeführt, wobei es sich um den Sauerstoffanteil handelte, bei dem ein transparenter Film erhalten werden konnte und die Filmbildungsgeschwindigkeit am höchsten war.

[0060] Ferner wurde als Vergleichsbeispiel 2 unter Verwendung eines Niobmetalltargets anstelle des Targets von Beispiel 8 in der gleichen Weise eine Filmbildung durch Sputtern durchgeführt. Im Fall des Niobmetalltargets wurde das Sputtern aus den gleichen Gründen, wie sie vorstehend genannt worden sind, bei einer Sauerstoffkonzentration von 30 Vol.-% durchgeführt.

[0061] Als Vergleichsbeispiel 3 wurde unter Verwendung eines Titanmonoxidtargets (TiO-Targets) (Dichte: 4,90 g/cm³, spezifischer Widerstand: $3,0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, Sauerstoffgehalt: 25,0 Gew.-%) eine Filmbildung durch

Sputtern in der gleichen Weise durchgeführt. Im Fall des TiO-Targets wird der Film dann, wenn der Sauerstoffanteil unter 20% liegt, absorbierend, und um einen transparenten Film zu erhalten, musste der Sauerstoffanteil mindestens 20% betragen. Demgemäß wurde das Sputtern durch Auswählen eines Sauerstoffanteils von 20% durchgeführt, bei dem die Filmbildungsgeschwindigkeit am höchsten war.

[0062] Wie es aus den Ergebnissen in der Tabelle 2 ersichtlich ist, waren die Filmbildungsgeschwindigkeiten für das transparente Nb₂O₅ und TiO₂ in den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 verglichen mit den Fällen, bei denen erfindungsgemäße Targets verwendet wurden, schlechter.

Tabelle 2

	Target	Sauerstoffgehalt im Sputtergas (Vol.-%)	Filmbildungsgeschwindigkeit (nm/min)	Brechungsindex
Beispiel 8	NbO _x	10	85	2,3
Beispiel 9	NbO _x	20	70	2,3
Beispiel 10	NbO _x	30	40	2,3
Beispiel 11	NbO _x	40	30	2,3
Vergleichsbeispiel 1	Ti	30	6	2,4
Vergleichsbeispiel 1	Nb	30	13	2,3
Vergleichsbeispiel 1	TiO	20	7	2,4

Beispiele 12 bis 15

[0063] Einem käuflichen Nb₂O₅-Pulver wurde ein Oxid von Cr, Ce, Al oder Si in einem Anteil (Oxid/Oxid + Nb₂O₅) gemäß der Tabelle 3 zugesetzt und mit dem Nb₂O₅-Pulver in einer Kugelmühle gemischt. Dieses Pulvergemisch wurde in eine aus Kohlenstoff hergestellte Heißpressform gefüllt und ein Heißpressen wurde unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 3 durchgeführt, um einen Sinterkörper zu erhalten. Bezüglich jedes Sinterkörpers wurden die Dichte und der spezifische Widerstand in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 bis 7 gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 gezeigt. Ein derartiger Sinterkörper wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 8 zu einem Target geformt und eine Filmbildung durch Sputtern wurde durchgeführt, wobei die Filmbildungsgeschwindigkeit 30 bis 90 nm/min und der Brechungsindex 2,3 betrug.

[0064] Ferner wurde ein Teil jedes Sinterkörpers einem Auflösen in Säure oder einer Alkalischmelze unterworfen, um dessen wässrige Lösung zu erhalten, und die Zusammensetzung des Sinterkörpers wurde mit einer ICP-Vorrichtung analysiert, wodurch bestätigt wurde, dass die Zusammensetzung des eingesetzten Pulvergemischs und die Zusammensetzung des Sinterkörpers im Wesentlichen übereinstimmten.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Zusatz	Menge des Zusatzes (Gew.-%)	Dichte des Sinterkörpers (g/cm ³)	spezifischer Widerstand des Sinterkörpers (Ω · cm)
12	Cr ₂ O ₃	20	4,52	0,45
13	CeO ₂	20	4,70	0,30
14	Al ₂ O ₃	5	4,42	0,20
15	SiO ₂	5	4,21	0,20

Beispiel 16

[0065] Unter Austausch von NbO_x im Beispiel 3 durch TaO_x (x = 2,470) wurden die Vorgänge in der gleichen Weise wie in den Beispielen 8 bis 11 und den Beispielen 12 bis 15 durchgeführt, wodurch ähnlich gute Ergebnisse erhalten wurden.

[0066] Ferner wurden unter Austausch von TaO_x (x = 2,470) durch MoO_x (x = 2,950), WO_x (x = 2,955), ZrO_x (x = 1,995, 8 mol-% Y₂O₃ wurden zugesetzt) bzw. HfO_x (x = 1,995) die Vorgänge in der gleichen Weise durchgeführt und es wurden ähnlich gute Ergebnisse erhalten.

Beispiel 17

[0067] Hochreines TiO_2 -Pulver (durchschnittliche Teilchengröße: höchstens $10\ \mu\text{m}$) wurde in einem Nasssystem 3 Stunden in einer Kugelmühle unter Verwendung eines PVA-Bindemittels und Wasser als Medium gemischt und die erhaltene Aufschlämmung wurde mit einem Sprühtrockner granuliert, wobei ein Keramikpulver mit einer Teilchengröße von 20 bis $100\ \mu\text{m}$ erhalten wurde.

[0068] Unter Verwendung einer Kupferplatte mit einem Durchmesser von 15,2 cm (6 Zoll) als Targetmetallhalter wurde die äußere Oberfläche durch Sandstrahlen mit Al_2O_3 -Schleifkörnern angerauht, um eine angerauhte Oberfläche zu erhalten.

[0069] Dann wurde ein Legierungspulver aus Ni-Al (Gewichtsverhältnis 8 : 2) in einer reduzierenden Atmosphäre plasmagespritzt (unter Verwendung einer Metoko-Spritzvorrichtung), um eine Grundbeschichtungsschicht A mit einer Dicke von $50\ \mu\text{m}$ zu bilden. Dieses Plasmaspritzen in einer reduzierenden Atmosphäre wurde unter Verwendung $\text{Ar} + \text{H}_2$ -Gas als Plasmagas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 42,5 Liter/min durch den Einsatz einer Leistung von 35 kV bei 700 A durchgeführt, um das Legierungspulver aus Ni-Al durch das $\text{Ar} + \text{H}_2$ -Gasplasma augenblicklich auf 10000°C bis 20000°C zu erhitzen und das Legierungspulver zusammen mit dem Gas auf den Targetmetallhalter zu befördern, um es darauf verfestigen zu lassen. Der Beschichtungsfilm wurde durch Wiederholen eines Vorgangs gebildet, bei dem die Plasmaspritzpistole nach rechts und links und oben und unten bewegt wurde.

[0070] Anschließend wurde das Plasmaspritzen unter Verwendung eines Ti-Metallpulvers in der gleichen Weise durchgeführt, wie es vorstehend beschrieben worden ist, um eine Grundbeschichtungsschicht B mit einer Dicke von $50\ \mu\text{m}$ zu bilden. Ferner wurde unter Verwendung des vorstehend genannten Keramikpulvers ein Plasmaspritzen unter der gleichen reduzierenden Atmosphäre durchgeführt, um eine Keramikschiicht mit einer Enddicke von 5 mm zu bilden.

[0071] Die Keramikschiicht des erhaltenen Targets wurde aus dem Metallsubstrat herausgeschnitten und die Dichte und der spezifische Widerstand wurden gemessen. Ferner wurde die erhaltene Keramikschiicht in einem Achatmörser pulverisiert und in Luft auf 1100°C erhitzt, wobei die Gewichtszunahme gemessen wurde. Unter der Annahme, dass nach dem Erhitzen in Luft das Pulver in vollständig oxidiertes TiO_2 umgewandelt worden ist, wurde der Sauerstoffgehalt der Keramikschiicht aus der Gewichtszunahme berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

	Dichte (g/cm^3)	spezifischer Widerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	x in TiO_x
Beispiel 17	4,07	0,33	1,93

Beispiele 18 bis 21

[0072] Das Target von Beispiel 17 wurde auf eine Magnetronsputtervorrichtung montiert und eine Filmbildung eines TiO_2 -Films wurde durch Ändern des O_2 -Anteils in dem Sputtergas gemäß der Tabelle 5 durchgeführt. Als Sputtergas wurde Ar oder ein Gasgemisch aus Ar und O_2 verwendet. Das Sputtern wurde unter den Bedingungen durchgeführt, dass die eingesetzte Leistung 1 kW Gleichstrom war, der Rückdruck 1×10^{-5} Torr betrug und der Sputterdruck 2×10^{-3} Torr betrug. Als Substrat wurde ein Natronkalkglas verwendet und das Substrat wurde nicht zusätzlich erhitzt. Das Sputtern wurde so durchgeführt, dass die Filmdicke etwa 100 nm betrug. Während des Sputterns war die Entladung sehr stabil und die Filmbildung wurde selbst bei einem DC-Sputtern unter stabilisierten Bedingungen durchgeführt.

[0073] Nach der Filmbildung wurde der Brechungsindex des Films mit einem Ellipsometer gemessen (die Wellenlänge des eingesetzten Lichts betrug 633 nm). Die Filmbildungsgeschwindigkeit und der Brechungsindex des Films sind in der Tabelle 5 gezeigt. Alle erhaltenen Filme waren transparent und zeigten keine Lichtabsorption.

Tabelle 5

	Target	Sauerstoffanteil im Sputtergas (%)	Filmbildungsge- schwindigkeit (nm/min)	Brechungsindex
Beispiel 18	TiO _x	0	60	2,4
Beispiel 19	TiO _x	10	30	2,4
Beispiel 20	TiO _x	20	20	2,4
Beispiel 21	TiO _x	30	10	2,4

Beispiele 22 bis 25

[0074] Ein käufliches hochreines TiO₂-Pulver und ein Oxidpulver gemäß der Tabelle 6 als Zusatz wurden so gemischt, dass die Menge des Zusatzes derart war, wie es in der Tabelle 6 gezeigt ist. Aus einem solchen Pulver wurde ein Keramikpulver in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 hergestellt und ein Plasmaspritzen wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 durchgeführt, um ein Target mit einer Keramikschicht mit einer Dicke von 5 mm zu erhalten. Die Dichte und der spezifische Widerstand der erhaltenen Keramikschicht wurden gemessen und die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 gezeigt.

[0075] Ein Teil der Keramikschicht, die ein Targetmaterial bildet, wurde einem Auflösen in Säure oder einer Alkalischmelze unterworfen, um deren wässrige Lösung zu erhalten, und die Zusammensetzung des Sinterkörpers wurde mit einer ICP-Vorrichtung analysiert, wodurch bestätigt wurde, dass die Zusammensetzung des eingesetzten Pulvergemischs und die Zusammensetzung des Sinterkörpers im Wesentlichen übereinstimmten.

[0076] Ferner wurde bezüglich des erhaltenen Targets eine Filmbildung eines TiO₂-Films in der gleichen Weise wie in den Beispielen 18 bis 21 durchgeführt. Während des Sputterns war die Entladung sehr stabil und die Filmbildung wurde selbst bei einem DC-Sputtern unter stabilisierten Bedingungen durchgeführt. Die Filmbildungsgeschwindigkeit und der Brechungsindex der Filme waren mit denjenigen der Beispiele 18 bis 21 identisch und alle erhaltenen Filme waren transparent und zeigten keine Lichtabsorption.

Tabelle 6

Beispiel Nr.	Zusatz	Menge des Zusatzes (Gew.-%)	Dichte des Sinterkörpers (g/cm ³)	spezifischer Wider- stand des Sinterkör- pers (Ω · cm)
22	Cr ₂ O ₃	20	4,30	0,62
23	CeO ₂	20	4,41	0,61
24	Al ₂ O ₃	5	4,09	0,22
25	SiO ₂	5	4,01	0,15

Beispiel 26

[0077] Im Beispiel 17 wurde anstelle der Verwendung der Kupferplatte mit einem Durchmesser von 15,2 cm (6 Zoll) als Targetmetallhalter und des Anrauhens von dessen äußerer Oberfläche durch Sandstrahlen mit Al₂O₃-Schleifkörnern zu einer angerauten Oberfläche ein zylindrischer Kupfer-Targethalter mit einem Innendurchmesser von 50,5 mm, einem Außendurchmesser von 67,5 mm und einer Länge von 406 mm in eine Drehbank eingesetzt, und dessen äußere Oberfläche wurde mit einem Gewinde versehen und ferner durch Sandstrahlen mit Al₂O₃-Schleifkörnern zur Bildung einer angerauten Oberfläche angeraut, wobei ansonsten ein Target in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt wurde. In der gleichen Weise wie im Beispiel 17 wurden die Dichte, der spezifische Widerstand und der Sauerstoffgehalt der Keramikschicht des Targets gemessen. Die Ergebnisse waren mit den Ergebnissen des Beispiels 17 identisch.

Beispiel 27

[0078] Die Filmbildung eines TiO_2 -Films wurde in der gleichen Weise wie in den Beispielen 18 bis 21 durchgeführt, jedoch wurden die Targets der Beispiele 18 bis 21 als Target von Beispiel 26 verwendet.

[0079] Während des Sputterns war die Entladung sehr stabil und die Filmbildung wurde selbst bei einem DC-Sputtern unter stabilisierten Bedingungen durchgeführt. Ferner waren alle erhaltenen Filme transparent und zeigten keine Lichtabsorption.

[0080] Die Filmbildungsgeschwindigkeit und die Brechungsindices der Filme waren mit denjenigen der Beispiele 18 bis 21 identisch

Beispiel 28

[0081] Ein Target wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 hergestellt, jedoch wurde im Beispiel 17 das erhaltene Keramikpulver bei 1000°C in einer inerten Atmosphäre wärmebehandelt, um ein reduziertes Pulver zu erhalten, und die Keramiksicht wurde durch Wasserplasmaspritzen gebildet. Die Dichte und der spezifische Widerstand der Keramiksicht des erhaltenen Targets waren mit denjenigen des Beispiels 17 identisch. Ferner wurde der Sauerstoffgehalt in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 untersucht und es wurde gefunden, dass er mit dem Sauerstoffgehalt von Beispiel 17 identisch war. Die Keramiksichtbildungszeit in einem Fall, bei dem die Keramiksicht des Targets eine Dicke von 5 mm aufwies, ist in der Tabelle 7 im Vergleich mit Beispiel 17 gezeigt.

Tabelle 7

	Keramiksicht- bildungszeit (Stunden)
Beispiel 17	2,5
Beispiel 28	0,3

[0082] Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Sputtertargets kann ein transparenter Film mit einem hohen Brechungsindex mit hoher Geschwindigkeit durch DC-Sputtern hergestellt werden. Ferner kann mit dem erfindungsgemäßen Target der Sauerstoffpartialdruck der Sputteratmosphäre vermindert werden, wodurch der Vorteil erhalten wird, dass eine anomale Entladung wie z. B. eine Lichtbogenbildung vermindert werden kann. Demgemäß kann durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Targets ein Film mit hohem Brechungsindex mit hoher Geschwindigkeit und unter stabilisierten Bedingungen erzeugt werden.

[0083] Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Target ist einheitlich, weist eine hohe Dichte auf und ist gegen einen thermischen Schock sehr beständig. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Target mit einer beliebigen Form einfach erzeugt werden, ohne dass herkömmliche Schritte des Formens, Sinterns, Bearbeitens oder Bindens erforderlich sind.

[0084] Ferner kann bei dem erfindungsgemäßen Sputtertarget das Target durch Plasmaspritzen eines Spritzpulvers oder von frischem Targetmaterial, das die gleiche Zusammensetzung aufweist, nach dem Gebrauch auf einen verbrauchten Abschnitt regeneriert werden, was wirtschaftlich vorteilhaft ist.

[0085] Ferner wird in einem Fall eines MO_x des Ti-Typs eine photokatalytische Funktion erwartet und ein Film, der einer Glas-Substratoberfläche oder der Oberfläche eines von Glas verschiedenen Substrats wie z. B. Kunststoff eine antibakterielle Eigenschaft, eine Antiverschmutzungseigenschaft oder eine Tropfenabfließeigenschaft verleihen kann, kann mit hoher Geschwindigkeit gebildet werden.

[0086] Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Sputtertargets ist der Kühleffekt während des Sputterns hoch, wodurch selbst dann, wenn die Sputterleistung erhöht wird, kein Reißen oder Brechen des Targets stattfinden wird, und die Filmbildung mit hoher Geschwindigkeit unter stabilisierten Bedingungen bei einer niedrigen Temperatur durchgeführt werden kann. Folglich kann nicht nur die Produktivität von Anzeigeelementen oder von Kathodenstrahlröhren (CRT) beträchtlich verbessert werden, sondern auch diejenige großflächiger Gläser für Gebäude oder Kraftfahrzeuge.

[0087] Ferner kann selbst auf einem Substrat, das z. B. aus Kunststoff hergestellt ist, der bezüglich der Strahlungswärme von dem Target empfindlich ist, eine Hochgeschwindigkeitsfilmbildung durchgeführt werden, ohne

das Substrat zu beschädigen.

Patentansprüche

1. Sputtertarget, welches ein Substrat und ein auf dem Substrat gebildetes Targetmaterial umfaßt, wobei das Targetmaterial ein Metalloxid der chemischen Formel MO_x als die Hauptkomponente umfaßt, wobei MO_x ein Metalloxid ist, das einen Sauerstoffmangel im Vergleich mit der stöchiometrischen Zusammensetzung aufweist, und M mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Nb, Ta, Mo, W, Zr und Hf, ist, wobei in dem MO_x , wenn M Nb und/oder Ta ist, x innerhalb eines Bereiches von $2 < x < 2,5$ liegt, wenn M Mo und/oder W ist, x innerhalb eines Bereiches von $2 < x < 3$ liegt, und wenn M mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Zr und Hf, ist, x innerhalb eines Bereiches von $1 < x < 2$ liegt.
2. Sputtertarget nach Anspruch 1, wobei das Sputtertarget mittels eines Spritzverfahrens hergestellt ist.
3. Sputtertarget nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei das Targetmaterial einen spezifischen Widerstand von höchstens $10 \Omega \text{ cm}$ bei Raumtemperatur aufweist.
4. Verfahren zur Herstellung eines Sputtertargets, welches das Bilden einer aus einem Metall oder einer Legierung hergestellten Grundbeschichtung auf einem Substrat und das Bilden einer Keramikschiicht als ein Targetmaterial auf der Grundbeschichtung umfaßt, wobei die Keramikschiicht als ein Targetmaterial mittels Plasmaspritzen gebildet wird, wobei ein Keramikpulver, welches in einem halbgeschmolzenen Zustand in einem Hochtemperatur-Plasmagas in einer reduzierenden Atmosphäre hergestellt ist, mittels des Plasmagases befördert und auf der Grundbeschichtung abgeschieden wird, und als das Targetmaterial ein Targetmaterial, das ein Metalloxid der chemischen Formel MO_x als die Hauptkomponente umfaßt, verwendet wird, wobei MO_x ein Metalloxid ist, das einen Sauerstoffmangel im Vergleich mit der stöchiometrischen Zusammensetzung aufweist, und M mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Nb, Ta, Mo, W, Zr und Hf, ist, wobei in dem MO_x , wenn M Nb und/oder Ta ist, x innerhalb eines Bereiches von $2 < x < 2,5$ liegt, wenn M Mo und/oder W ist, x innerhalb eines Bereiches von $2 < x < 3$ liegt, und wenn M mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Zr und Hf, ist, x innerhalb eines Bereiches von $1 < x < 2$ liegt.
5. Verfahren zur Herstellung eines Sputtertargets, welches das Bilden einer aus einem Metall oder einer Legierung hergestellten Grundbeschichtung auf einem Substrat und das Bilden einer Keramikschiicht als ein Targetmaterial auf der Grundbeschichtung umfaßt, wobei die Keramikschiicht als ein Targetmaterial mittels Wasserplasmaspritzen gebildet wird, wobei ein Keramikpulver, welches mittels Wärmebehandlung in einer inerten Atmosphäre reduziert ist, mittels des Wasserplasmas befördert und auf der Grundbeschichtung abgeschieden wird, und als das Targetmaterial ein Targetmaterial, das ein Metalloxid der chemischen Formel MO_x als die Hauptkomponente umfaßt, verwendet wird, wobei MO_x ein Metalloxid ist, das einen Sauerstoffmangel im Vergleich mit der stöchiometrischen Zusammensetzung aufweist, und M mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Nb, Ta, Mo, W, Zr und Hf, ist, wobei in dem MO_x , wenn M Nb und/oder Ta ist, x innerhalb eines Bereiches von $2 < x < 2,5$ liegt, wenn M Mo und/oder W ist, x innerhalb eines Bereiches von $2 < x < 3$ liegt, und wenn M mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Zr und Hf, ist, x innerhalb eines Bereiches von $1 < x < 2$ liegt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Sputtertargets nach einem der Ansprüche 4 und 5, wobei als die Grundbeschichtung eine Schicht mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Keramikschiicht und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats liegt, und/oder eine Schicht mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der nahe dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Keramikschiicht liegt, verwendet wird.
7. Verfahren zur Herstellung eines Sputtertargets nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, wobei ein zylindrisches Substrat als das Substrat verwendet wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Sputtertargets nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, wobei ein Substrat mit angerauhter Oberfläche als das Substrat verwendet wird.
9. Verfahren zur Bildung eines Films mit einem hohen Brechungsindex mittels Sputtern, wobei als ein Sputtertarget das wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definierte Sputtertarget verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen